

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

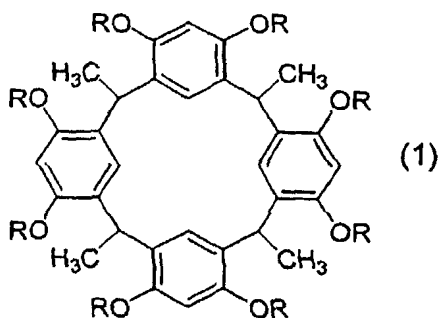
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/097725 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 67/31, 69/712, G03F 7/039, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006512
- (22) 国際出願日: 2005 年 4 月 1 日 (01.04.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-111459 2004 年 4 月 5 日 (05.04.2004) JP  
特願2004-111460 2004 年 4 月 5 日 (05.04.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石井 宏寿 (ISHII, Hirotoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 大和田 貴紀 (OWADA, Takanori) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 芝崎 祐二 (SHIBASAKI, Yuzi) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 東京工業大学内 Tokyo (JP). 上田 充 (UEDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 東京工業大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CALIXRESORCINARENE COMPOUNDS, PHOTORESIST BASE MATERIALS, AND COMPOSITIONS THEREOF

(54) 発明の名称: カリックスレゾルシナレン化合物、フォトレジスト基材及びその組成物

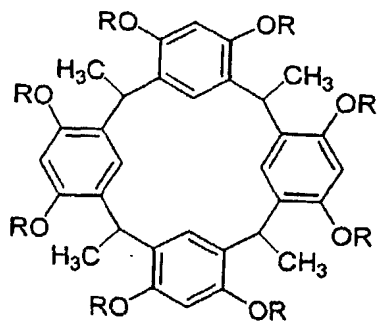


(57) Abstract: Calixresorcinarene compounds represented by the general formula (1): [wherein R is 2-methyl-2-adamantyloxycarbonylmethyl or the like]. The compounds are useful as photoresist base material, particularly for nanofabrication with extreme ultraviolet rays or electron beam.



(57) 要約:

下記一般式（１）で表されるカリックスレゾルシナレン化合物。



(1)

〔式中Rは、2-メチルー2-アダマンチルオキシカルボニルメチル基等を表す。〕

一般式（１）で表されるカリックスレゾルシナレン化合物は、フォトレジスト基材、特に、極端紫外光や電子線による超微細加工の際に用いるフォトレジスト基材として有用である。

## 明 細 書

### カリックスレゾルシナレン化合物、フォトレジスト基材及びその組成物 技術分野

[0001] 本発明は、新規なカリックスレゾルシナレン化合物、並びに、半導体等の電気・電子分野や光学分野等で用いられるフォトレジスト基材及びその組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 極端紫外光 (Extream Ultra Violet, EUV) 又は電子線によるリソグラフィは、半導体等の製造において、高生産性、高解像度の微細加工方法として有用であり、それに用いる高感度、高解像度のフォトレジストを開発することが求められている。これらリソグラフィにおいて使用するフォトレジストは、所望する微細パターンの生産性、解像度等の観点から、その感度を向上させることが欠かせない。

[0003] 極端紫外光による超微細加工の際に用いられるフォトレジストとしては、例えば、公知のKrFレーザーによる超微細加工の際に用いられていた化学増幅型ポリヒドロキシシスチレン系フォトレジストが挙げられる。このレジストでは、50nm程度までの微細加工が可能であることが知られている。しかし、このレジストでは、極端紫外光による超微細加工の最大のメリットである50nm以下のパターンを作成すると、低感度、ラインエッジラフネスが大きい、レジストアウトガスが多い等の問題が生じてしまうため、極端紫外光本来の性能を十分に引き出しているとは言えなかった。このような背景から、より高性能のフォトレジストを開発することが求められていた。

[0004] この求めに応じ、他のレジスト化合物と比較して、光酸発生剤が高濃度である化学増幅ポジ型フォトレジストを用いる方法が提案されている (例えば、特許文献1参照)。しかし、この方法では、実施例において、ヒドロキシシスチレン/スチレン/ｔ-ブチルアクリレートからなるターポリマーからなる基材、全固形分中の少なくとも約5重量%のジ(ｔ-ブチルフェニル)ヨードニウムオルトトリフルオロメチルスルフォネートからなる光酸発生剤、テトラブチルアンモニウムヒドロキッド乳酸塩及び乳酸エチルからなるフォトレジストに関して、極端紫外光を用いた場合の作成ライン幅等の具体的結果が例示されていなかった。従って、これらの結果については、ラインエッジラフネスの観

点から、電子線を用いた場合で例示された100nmまでの加工が限界であると考えられた。これは光酸発生剤の過剰添加による基材の過剰反応、即ち、非露光部への酸の過剰拡散が原因と推定される。

特許文献1:特開2002-055457号公報

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、新規なカリックスレゾルシナレン化合物、並びに、極端紫外光及び／又は電子線等による超微細加工が、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供することを目的とする。

[0006] 上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、従来のフォトレジストによる超微細加工の際に生ずる問題は、従来使用されてきた高分子化合物からなるフォトレジスト基材の分子形状や、フォトレジスト基材の分子構造中の保護基の構造に基づく反応性、又は、フォトレジスト基材合成時に反応剤や触媒として用いたため残留したり、人体や環境から混入したりする塩基性不純物が、フォトレジストの感度低下に起因することを突き止めた。

特に、フォトレジストにおいて、極端紫外光や電子線がフォトレジスト層を通過する際の吸収度が高く、光源の強度が低い場合には、光酸発生剤を高濃度にする必要があるが、これに塩基性不純物が微量でも混入すると、酸発生剤から発生したプロトン进行中和するため所望の反応が進行しなくなる。この問題は、特に、カリックスレゾルシナレン系フォトレジストに顕著である。

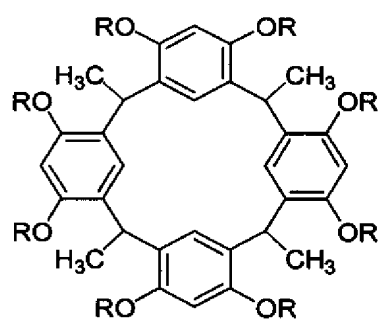
本発明者らは、これらの問題を解消した高感度、高解像度、低ラインエッジラフネス等の特徴を具備するフォトレジスト基材を見出し、本発明を完成させた。

#### 発明の開示

[0007] 本発明によれば、以下のカリックスレゾルシナレン化合物等が提供される。

1. 下記一般式(1)で表わされるカリックスレゾルシナレン化合物。

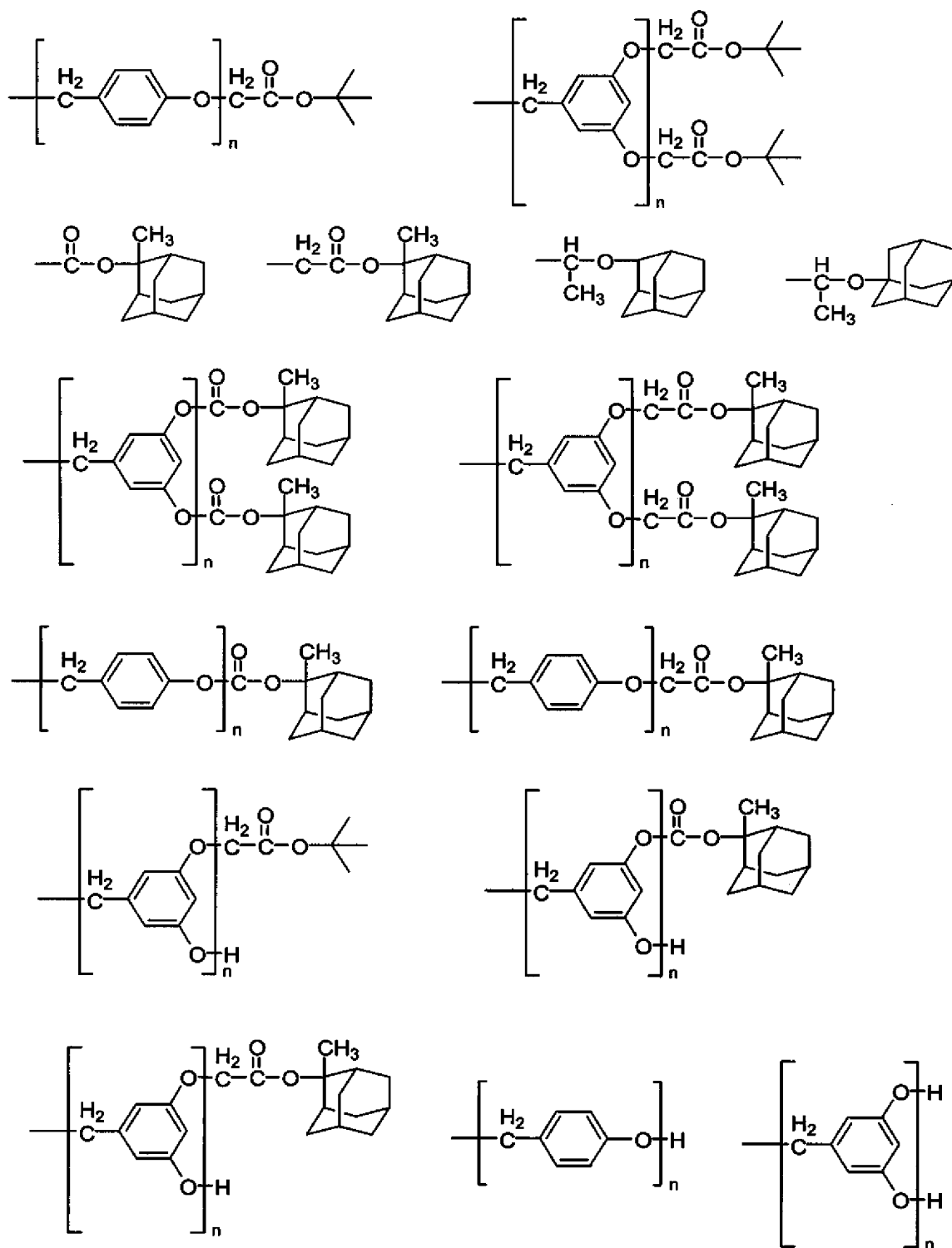
[化1]



(1)

[式中、Rは、相互に独立な、水素原子、又は1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、

[化2]



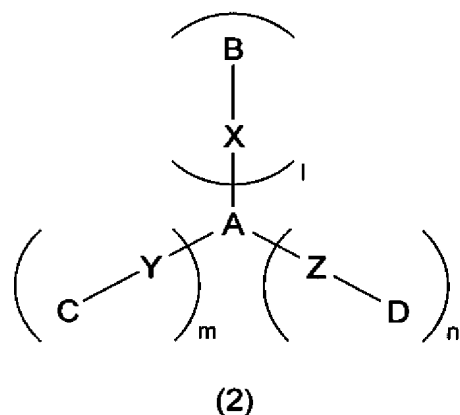
(nは1～50の整数であり、同一でも異なってもよい。)

で表わされる有機基の内から選択される1種類以上の有機基である(ただし、Rが、

水素原子、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基から選択される基のみからなる場合を除く。]

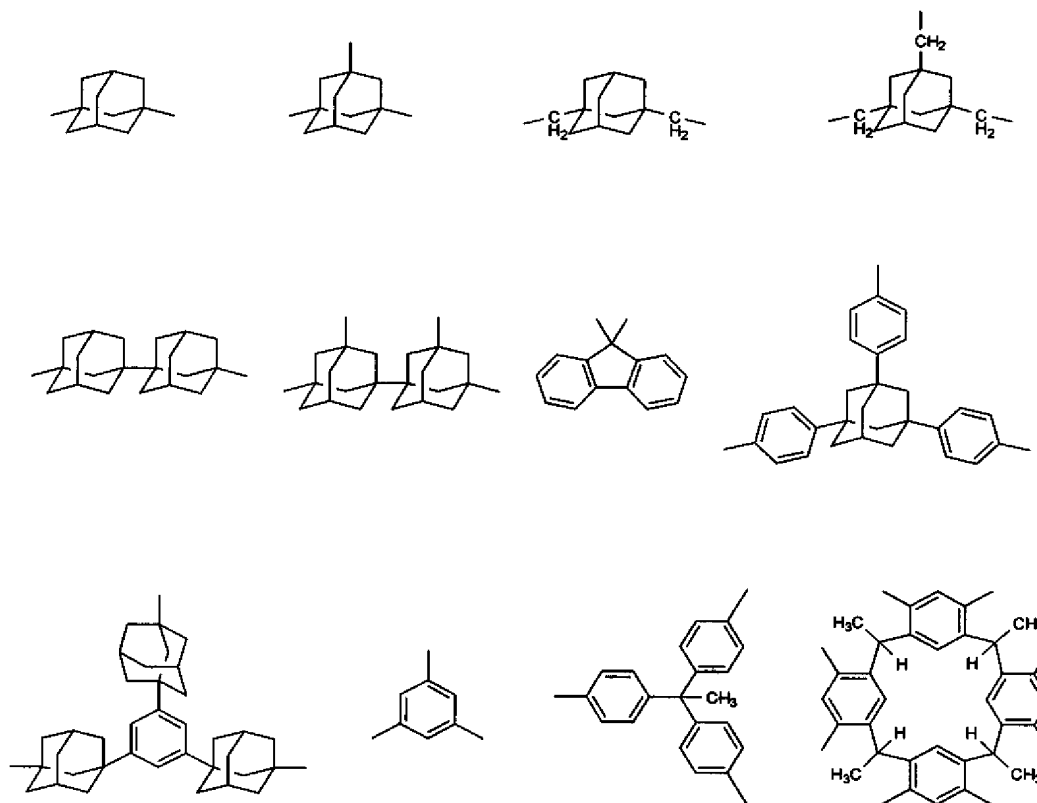
2. 1に記載の化合物を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するカリックスレゾルシナレン化合物の精製方法。
3. 上記一般式(1)で表わされるカリックスレゾルシナレン化合物からなる極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト基材。
4. 3に記載のフォトレジスト基材と、溶媒とを含む極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト組成物。
5. さらに、光酸発生剤を含む4に記載のフォトレジスト組成物。
6. さらに、塩基性有機化合物をクエンチャーとして含む4又は5に記載のフォトレジスト組成物。
7. 酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理した、下記一般式(2)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含むフォトレジスト組成物。

[化3]



[式中、Aは、

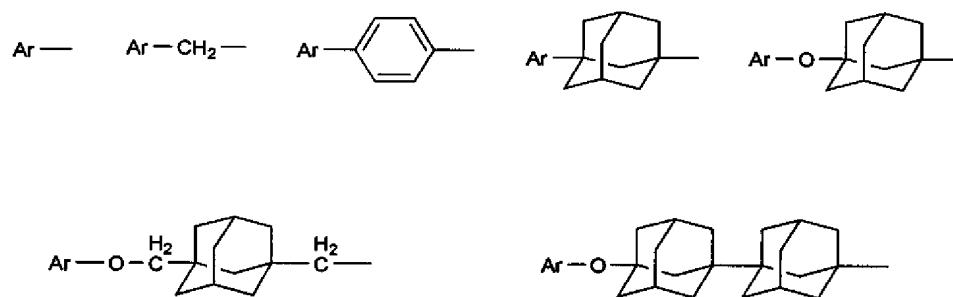
[化4]



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモ  
フォアの作用に対し反応性を有する基、又は

[化5]



[Arは、RO—及び／又はROCO—(R、RO—及びROCO—は、極端紫外光反応  
性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基である)  
で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、

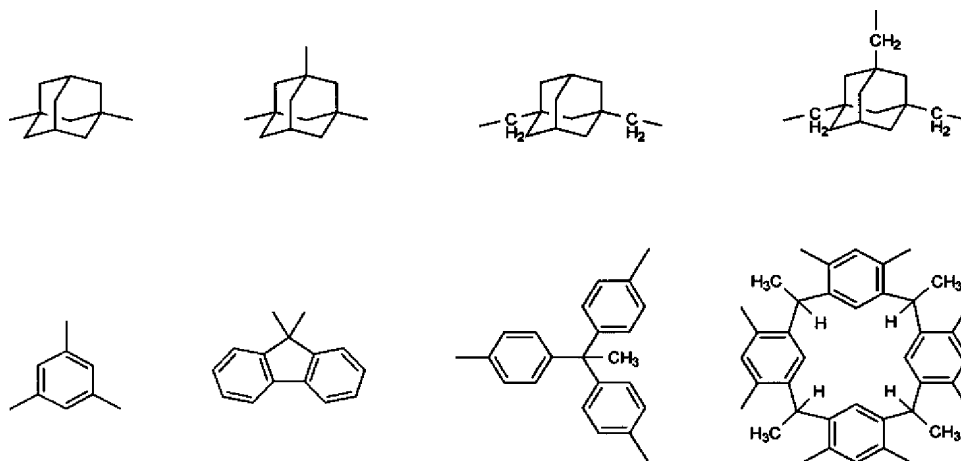


X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、 $1+m+n=2、3、4$ 又は8である。]

8. 前記極端紫外光反応性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が2nm以下である7に記載のフォトレジスト組成物。

9. 前記Aが、

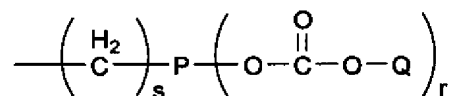
[化6]



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、相互に独立な、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、

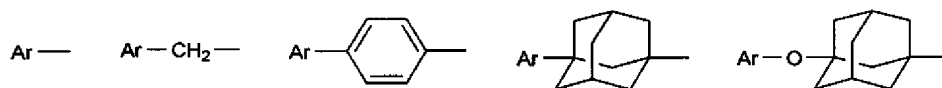
[化7]



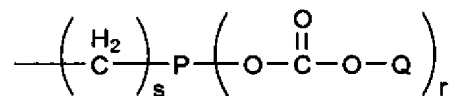
[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基、又は

[化8]



[Arは、RO-及び／又はROCO- (Rは、水素、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は  
[化9]



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

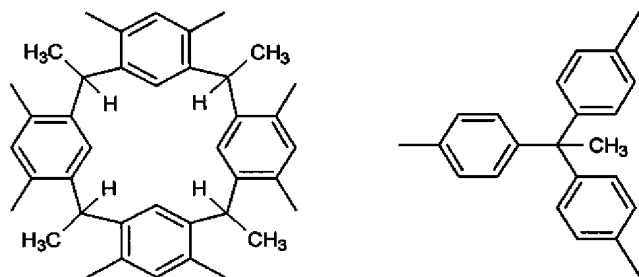
で表される有機基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、相互に独立な、単結合又はエーテル結合である7又は8に記載のフォトレジスト組成物。

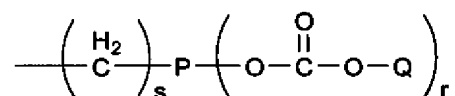
10. 前記Aが、

[化10]



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、相互に独立な、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は  
[化11]



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基で

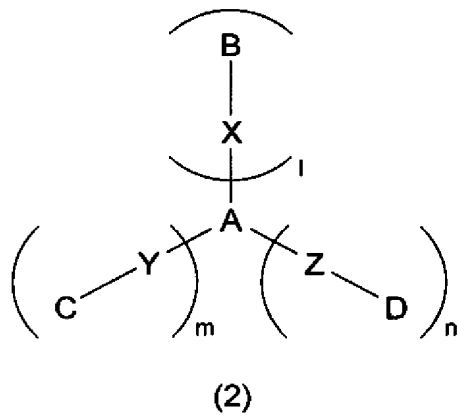
あり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である7～9のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

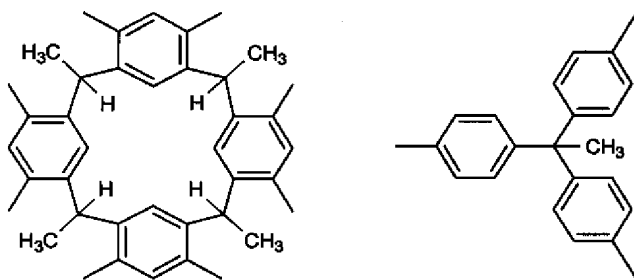
11. 酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理した、下記一般式(2)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含むフォトレジスト組成物。

[化12]



[式中、Aは、

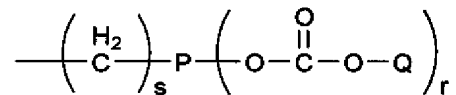
[化13]



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、又は

[化14]

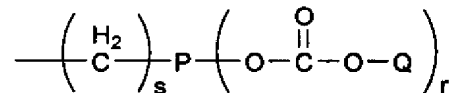


[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1+m+n=3又は8である。]

## 12. 前記

[化15]



で表される有機基が、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基、又は3,5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基である11に記載のフォトレジスト組成物。

13. 前記放射線が、極端紫外光又は電子線である11又は12に記載のフォトレジスト組成物。

14. 前記B、C及びDのうち、少なくとも一つが水素原子であり、前記X、Y及びZが、エーテル結合である7～13のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

15. 前記フォトレジスト基材中の塩基性不純物の含有量が10ppm以下である7～14のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

16. 4～6及び7～15のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法。

17. 4～6及び7～15のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

[0008] 本発明によれば、新規なカリックスレゾルシナレン化合物、並びに、極端紫外光及び／又は電子線等による超微細加工が、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネスで可能な、フォトレジスト基材及びその組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1で合成したカリックスレゾルシナレン化合物の $^1\text{H}$ -NMRのスペクトルチャート図である。

[図2]実施例2におけるフォトレジスト組成物のラインアンドスペースパターンである。

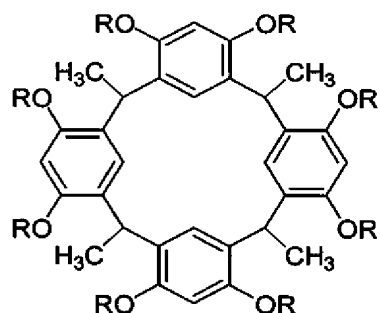
[図3]比較例1におけるフォトレジスト組成物の孤立ラインパターンである。

[図4]比較例2におけるフォトレジスト組成物のラインアンドスペースパターンである。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明のカリックスレゾルシナレン化合物は、下記一般式(1)で表される。

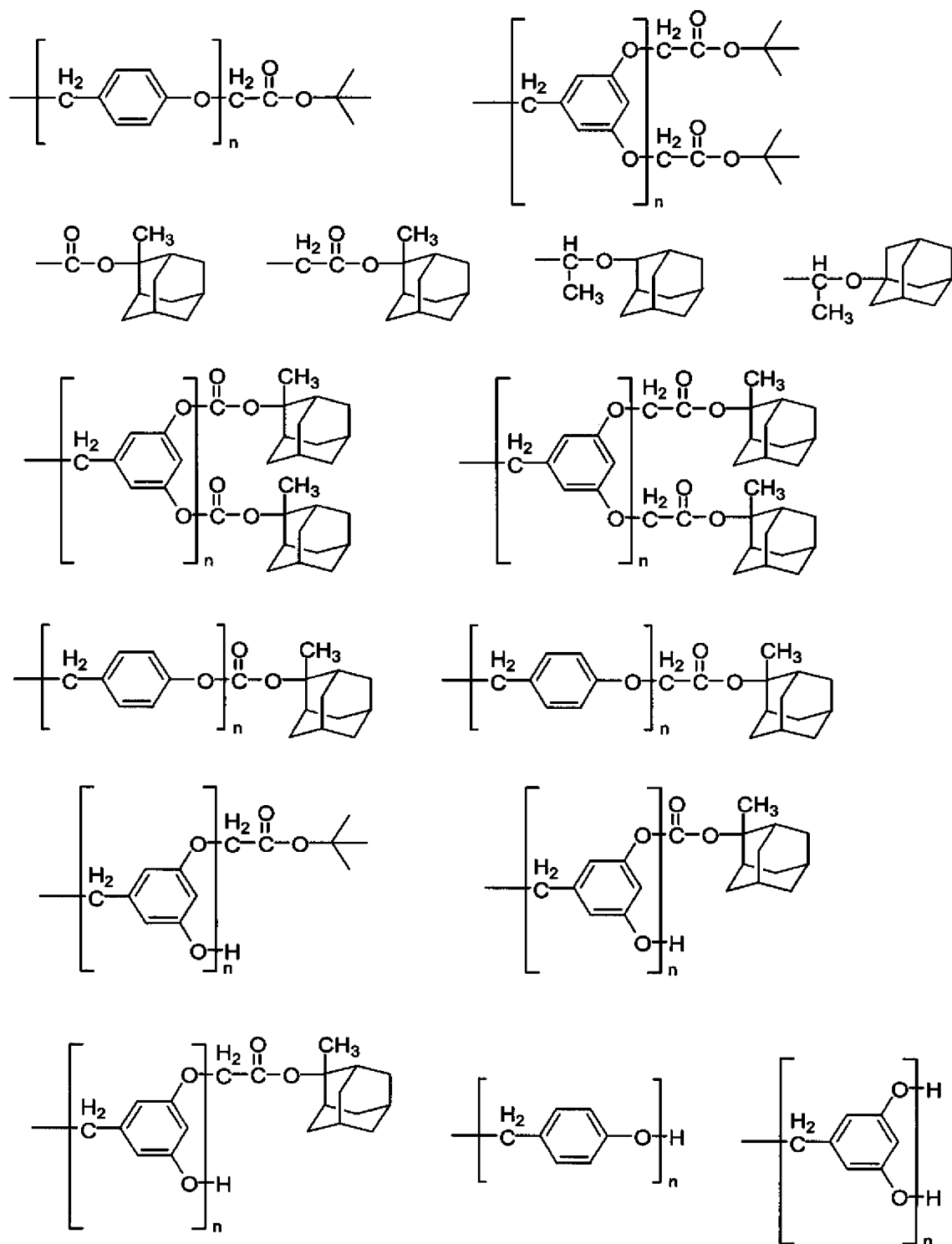
[化16]



(1)

[式中、Rは、相互に独立な、水素原子、又は1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、

[化17]



で表わされる有機基の内から選択される1種類以上の有機基である(ただし、Rが、

水素原子、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基から選択される基のみからなる場合を除く。]

8個のRの内、水素原子は、好ましくは1～7個である。

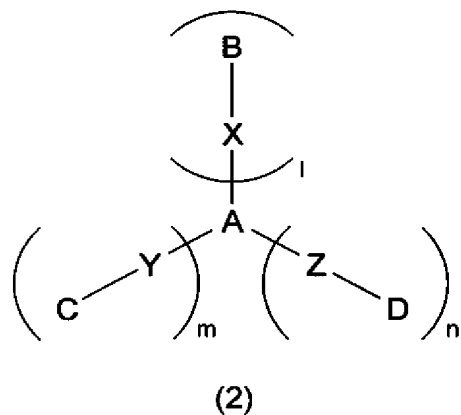
[0011] このような化合物は、フォトレジスト基材、特に、極端紫外光や電子線による超微細加工の際に用いるフォトレジスト基材として有用である。

[0012] さらに、下記一般式(2)で表される有機化合物が、フォトレジスト基材として使用できる。この化合物は、感放射線性である。

ここで、放射線とは、波長が10～300nmの紫外光、具体的には、極端紫外光及び真空紫外光、又は電子線、イオンビーム等を意味する。

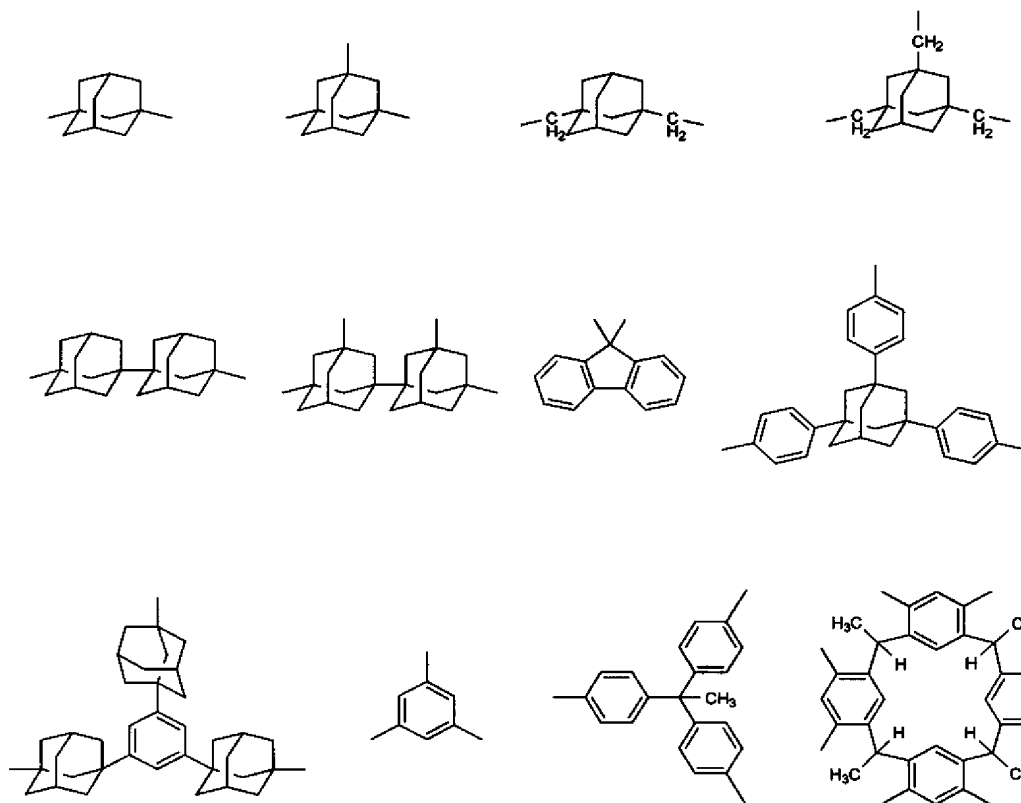
[0013] この化合物は、好ましくは、極端紫外光及び／又は電子線反応性であり、より好ましくは電子線反応性である。尚、この化合物は、これら以外の一般的な放射線(例えば、赤外光、可視光紫外光、紫外光(g線、i線等)、X線等)にも反応することができる。

[化18]



[式中、Aは、

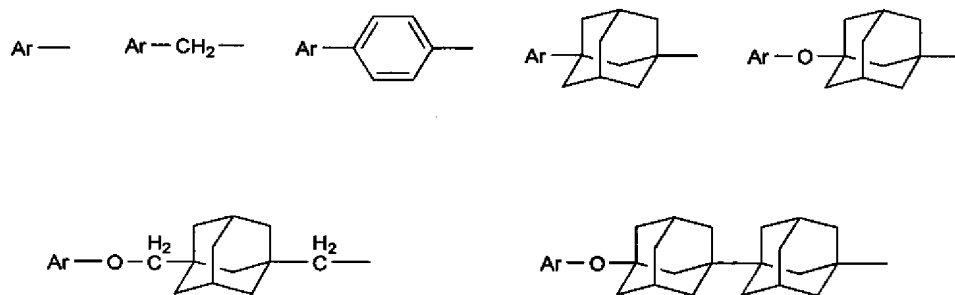
[化19]



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、感放射線性基、放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基、又は

[化20]



[Arは、RO—及び／又はROCO—(R、RO—及びROCO—は、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、



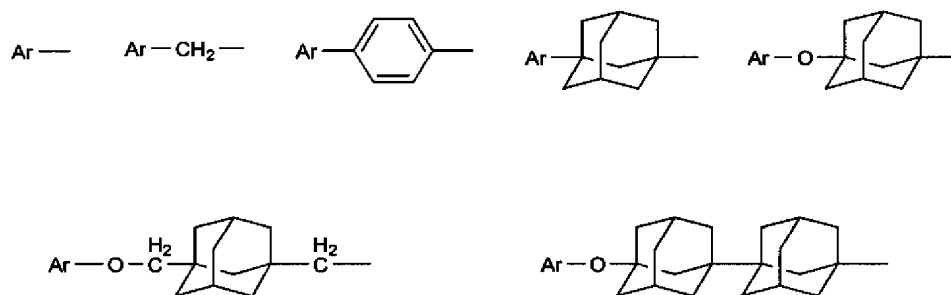
X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、 $1+m+n=2、3、4$ 又は8である。]

[0014] B～Dは、放射線の照射により反応性を示す置換基(感放射線性基)、放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基、又はこれらを含む置換基である。

B、C及びDのうち、少なくとも一つは水素原子であることが好ましい。

[0015] 置換基B～Dの具体例としては、以下に示す有機基、及び後述する感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基R、RO－及びROCO－が挙げられる。

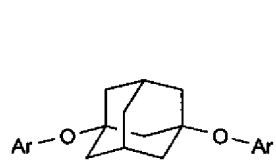
[化21]



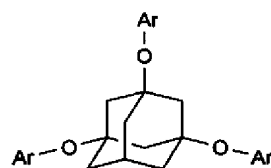
[Arは、RO－及び／又はROCO－(R、RO－及びROCO－は、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォア的作用に対し反応性を有する基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

[0016] 本発明で用いる化合物としては、具体的に、下記式(11)～(26)の化合物及びこれらの位置異性体等が挙げられる。

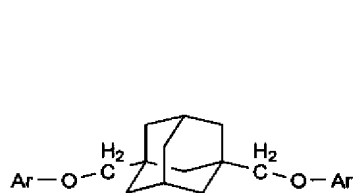
[化22]



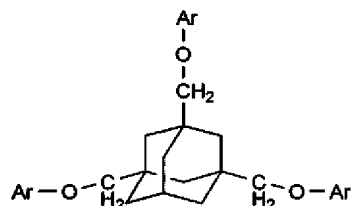
(11)



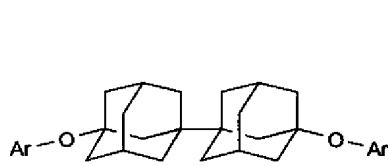
(12)



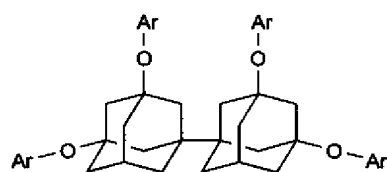
(13)



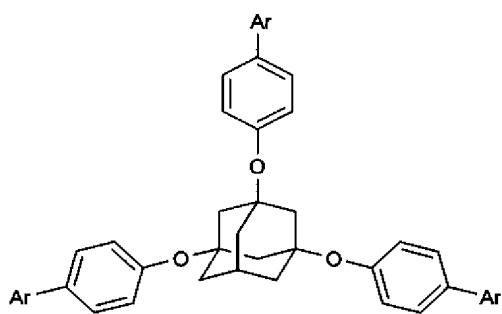
(14)



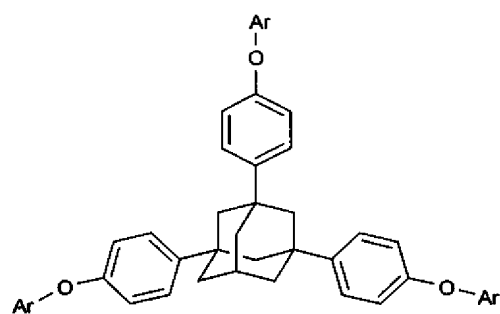
(15)



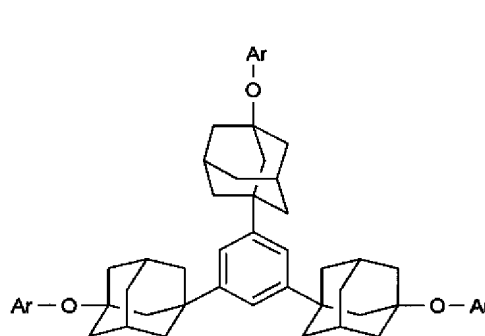
(16)



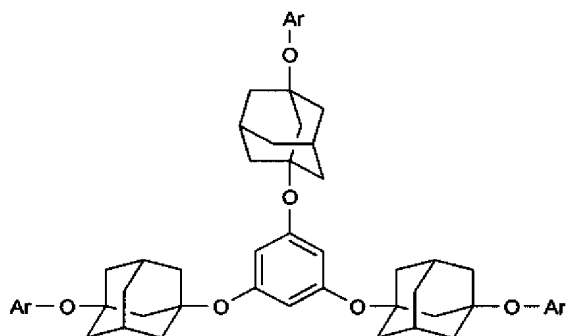
(17)



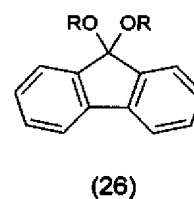
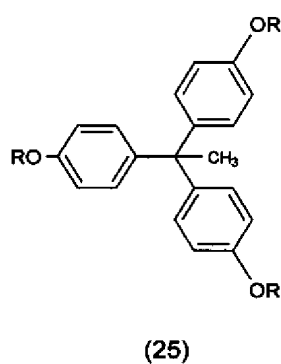
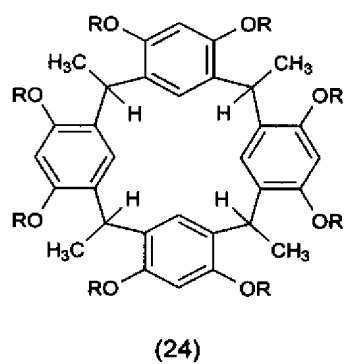
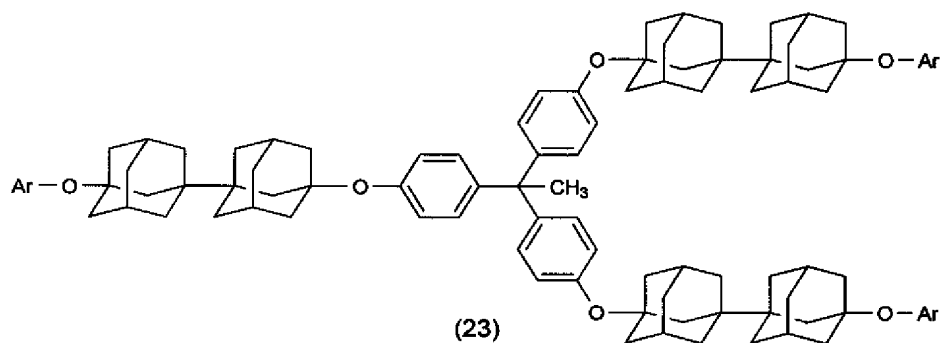
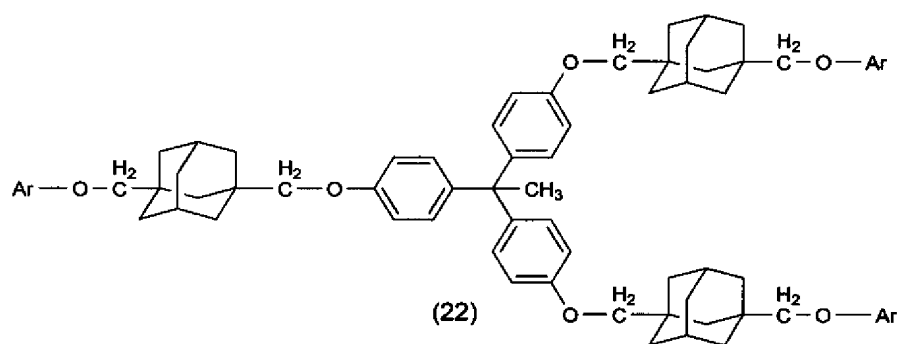
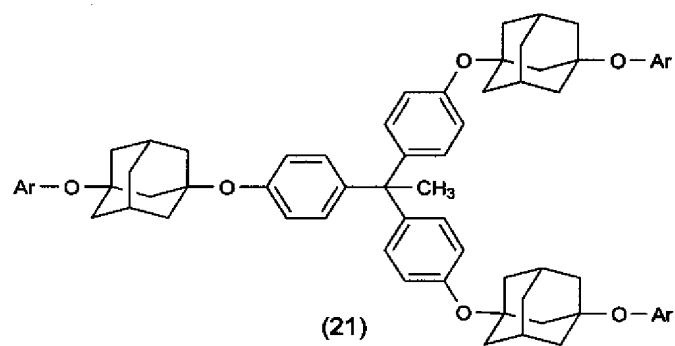
(18)



(19)



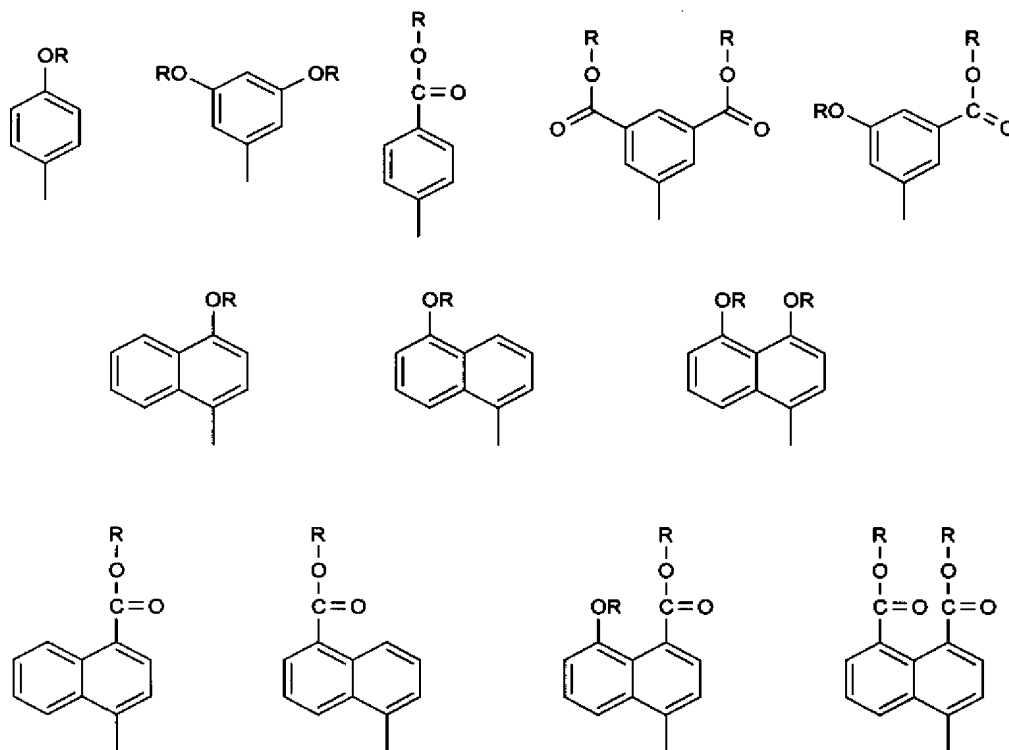
(20)



[0017] 上記式(11)～(23)において、置換基Arは、感放射線性基又は放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基R、RO－及びROCO－(後述)を含ん

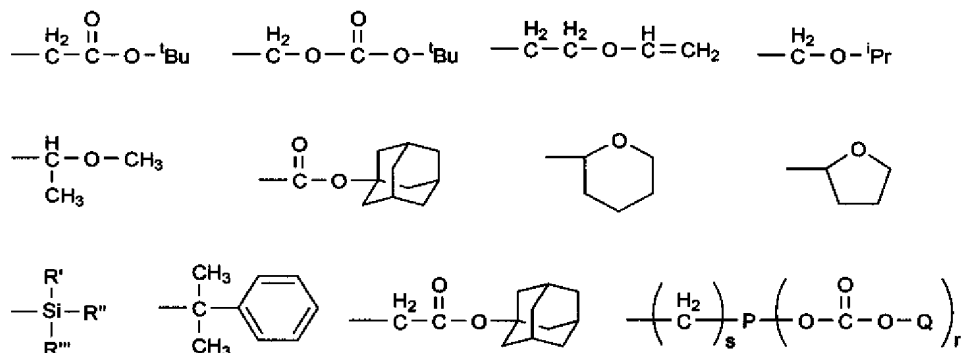
でいれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、以下に示す置換基及びこれらの位置異性の置換基等が挙げられる。置換基Arは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

[化23]



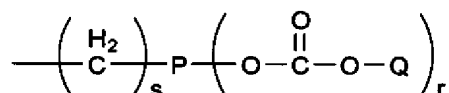
[0018] 上記式(24)～(26)及び上記置換基Ar等において、置換基R、RO－及びROCO－は、感放射線性基、又は放射線に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基であれば、いずれも好適に使用できる。具体的には、Rとして例示すると、水素；tert－ブチル基、アダマンチル基等の三級炭化水素基；tert－ブトキシカルボニル基等の、RO－基が炭酸エステル基を構成する置換基；メキシメチル基、1－エトキシエチル基、1－フェノキシエチル基等の、RO－基がアセタール基を構成する置換基の他、Rとして以下に示す置換基等が挙げられる。置換基Rは、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

[化24]



[式中、R'、R''及びR'''は、相互に独立な、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基又は芳香族基であり、Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。<sup>t</sup>Buはtert-ブチル、<sup>i</sup>Prはイソプロピルを示す。]

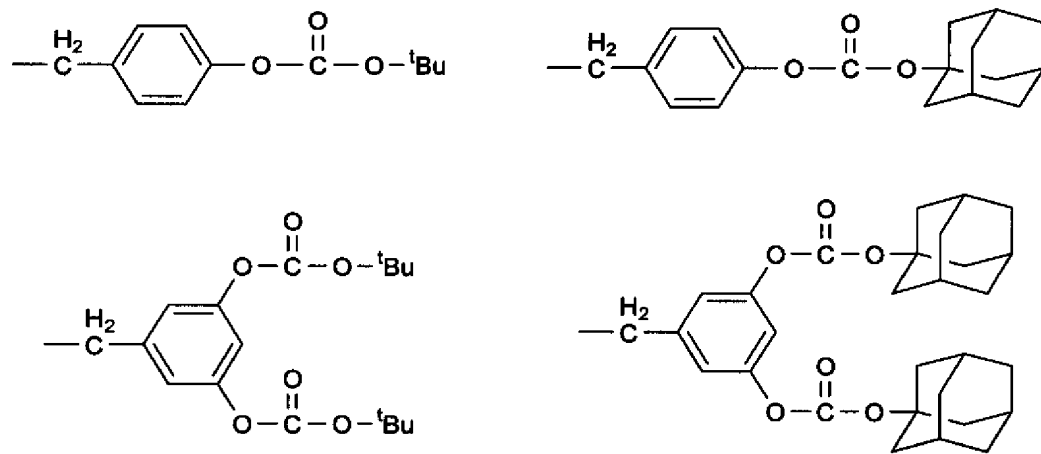
[0019] [化25]



で表される有機基において、芳香族基P、有機基Qの炭素数は、好ましくは、それぞれ6～10、4～20であり、r、sは、それぞれ好ましくは、1～5、0～3である。

[0020] 具体的には、以下の有機基が挙げられる。

[化26]



[0021] 式(2)で表される化合物は、好ましくは、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズより小さく、好ましくは、5nm以下、より

好ましくは2nm以下である。

尚、平均直径は、半経験的軌道法プログラムパッケージMOPAC97のAM1法で構造最適化を行って得られた構造で、その構造が占める空間のファンデルワールス半径基準の体積を真球と仮定した際の直径として定義される。

[0022] 本発明で用いる式(1)、(2)で表される化合物は、公知の反応を組合せて合成することができる。このとき、化合物中に不純物が含まれている場合には、公知の方法により、適宜分離、精製を行うことができる。

[0023] 本発明で用いる化合物は、フォトレジスト基材として使用する条件、通常は室温下において、アモルファス状態となるため、基材として用いると、フォトレジスト組成物としての塗布性やフォトレジスト膜としての強度の点で好ましい。

また、本発明で用いる化合物は、通常、分子の平均直径が、所望のパターンのサイズ、具体的には、100nm以下、特に50nm以下のサイズにおいて求められているラインエッジラフネスの値よりも小さい。そのため、基材として用いると、極端紫外光や電子線による超微細加工の特徴である20～50nmの加工に用いたときに、ラインエッジラフネスを、2nm、好ましくは1nm以下( $3\sigma$ )に抑制することができる。

[0024] 本発明の化合物を基材とする場合、塩基性不純物(例えば、アンモニア、Li、Na、K等のアルカリ金属イオン、Ca、Ba等のアルカリ土類金属イオン等)を、基材が精製される以前に含んでいた該不純物の量の1/10以下に減少させることが好ましい。

具体的には、塩基性不純物の含有量は、好ましくは10ppm以下、より好ましくは2ppm以下である。

塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることにより、この化合物からなるフォトレジスト基材の極端紫外光や電子線に対する感度が劇的に向上し、その結果、フォトレジスト組成物のリソグラフィによる微細加工パターンが好適に作製可能となる。

[0025] 本発明では、この化合物を、酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理して精製することにより、塩基性不純物の含有量を10ppm以下にすることができる。このとき、酸性水溶液及びイオン交換樹脂の種類は、除去すべき塩基性不純物の量や種類、あるいは処理すべき化合物の種類等に応じて、最適なものを適宜選択することが可能である。本発明では、好ましくは酸性水溶液として、濃度が0.01～10モル/リット

ルの酢酸水溶液を用い、イオン交換樹脂として、カチオン交換樹脂を用いる。特に好ましくは、酸性水溶液として酢酸水溶液を用いて洗浄した後に、カチオン交換樹脂で処理して精製する。

[0026] このような化合物をフォトレジスト基材として用いる場合には、一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。さらに、任意の置換基により複数を結合してなる化合物を一種単独で用いてもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲で、二種以上を組合せて用いてもよい。

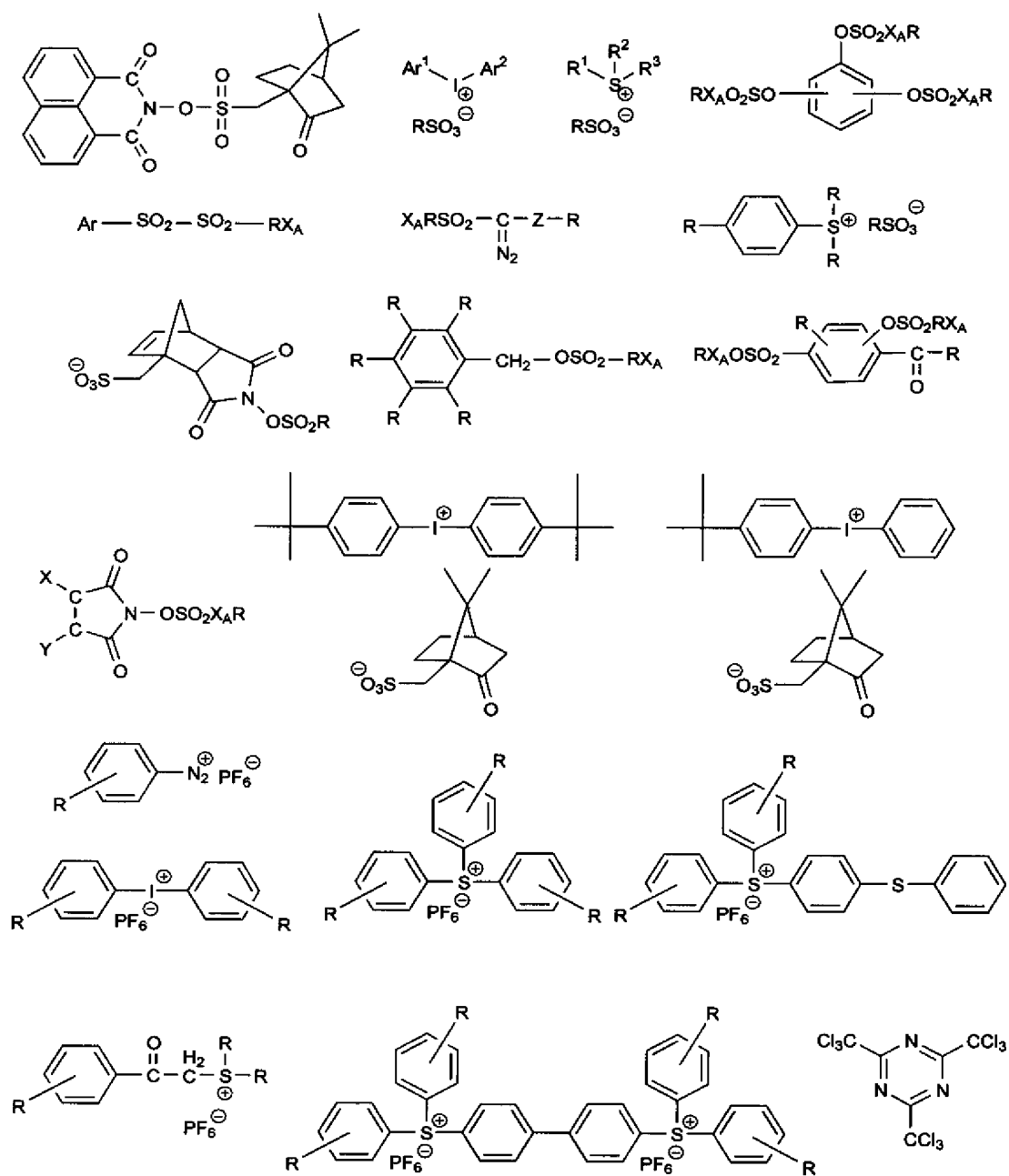
[0027] 本発明のフォトレジスト基材は、フォトレジスト組成物の一成分として使用することができる。

本発明の組成物は、フォトレジスト基材の他、好ましくは、溶媒を含む。また、本発明の組成物は、フォトレジスト基材の他、好ましくは、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含む。本発明の組成物は、好ましくは、これら各成分と、これらを溶解するための溶媒とを含む液体状組成物である。本発明では、超微細加工を施す基板等に、フォトレジストを均一に塗布するため、液体状組成物にすることが好ましい。

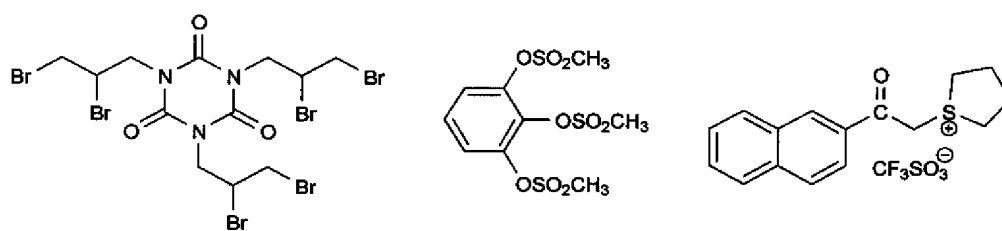
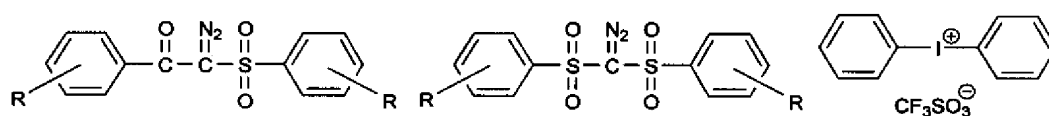
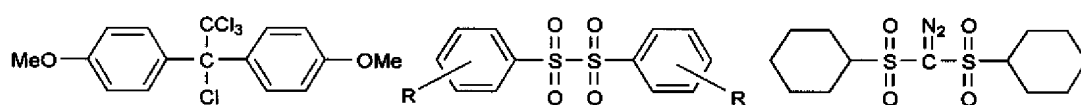
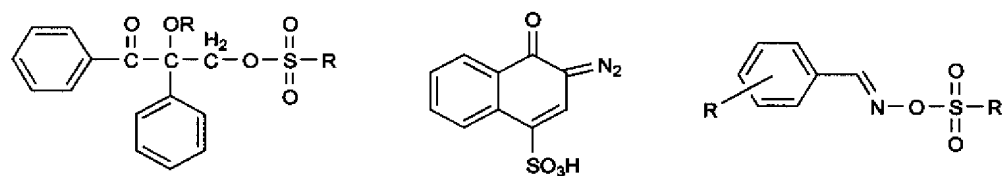
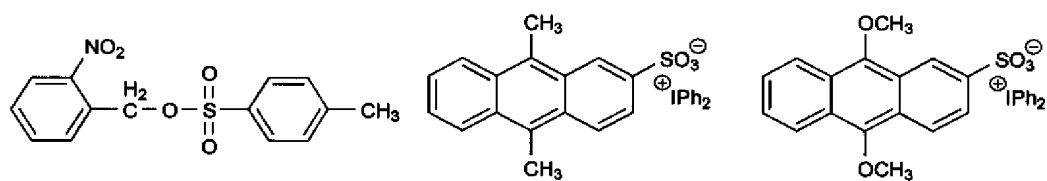
[0028] 本発明のフォトレジスト基材の分子中には、極端紫外光及び／又は電子線等の放射線に対して活性なクロモフォアが含まれており、単独でフォトレジストとしての能力を示すことができるため、特に添加剤を加える必要はないが、フォトレジストとしての性能を増強させた方がよい場合には、必要に応じて、クロモフォアとして光酸発生剤(PAG)又は光塩基発生剤(PBG)を添加することができる。

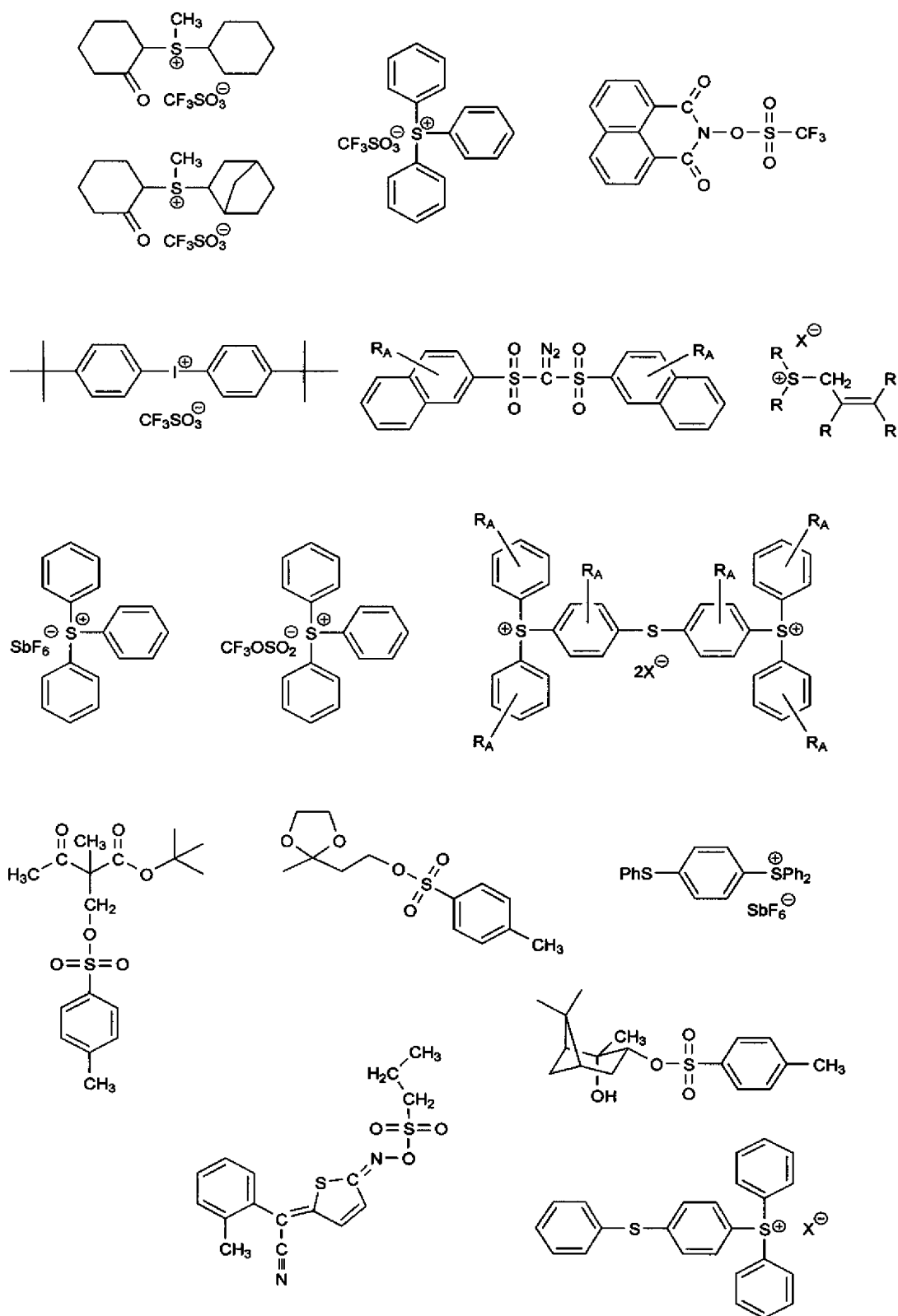
[0029] PAGとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。PAGの配合比は、通常、フォトレジスト基材に対して50～0.1重量%の範囲で用いるのが一般的である。

[化27]







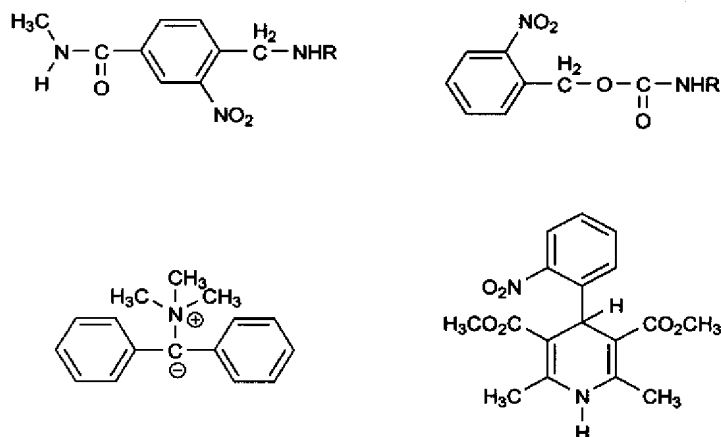


[Ar, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>は、置換又は非置換の炭素数6~20の芳香族基であり、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、

$R^3$ 、 $R_A$  は、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族基、置換又は非置換の炭素数1～20の脂肪族基であり、 $X$ 、 $X_A$ 、 $Y$ 、 $Z$ は、脂肪族スルホニウム基、フッ素を有する脂肪族スルホニウム基、テトラフルオロボレート基、ヘキサフルオロホスホニウム基である。]

[0030] PBGとしては、以下の構造で例示される公知の化合物の他、同様の作用を持つ化合物であれば一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜選択することができる。PBGの配合比は、通常、フォトリジスト基材に対して50～0.1重量%の範囲で用いるのが一般的である。ただし、クロモフォアとしてPBGを用いる場合は、基材に含まれる塩基性不純物の割合を勘案し、過剰にPBGを加えている状況になって、反応性が制御できなくならないようにその添加量を適宜調整することができる。

[化28]



[Rは、置換又は非置換の炭素数6～20の芳香族基、置換又は非置換の炭素数1～20の脂肪族基である。]

[0031] 本発明の組成物がクロモフォアとして光酸発生剤(PAG)等を含む場合には、それらからの過剰な量の酸の発生や、発生する酸の所望の場所以外のフォトリジスト薄膜中への移動等により、必要以上の反応が進行して解像度を低下させる場合がある。そこで、フォトリジストとしての性能を、特に解像度の点で向上する必要がある場合、必要に応じてPAG等の添加剤に加えて、好ましくは、さらにクエンチャーとして塩基性化合物を添加する。また、クロモフォアとして光塩基発生剤(PBG)を含む場合は、

クエンチャーとして酸性化合物を添加する。

即ち、クエンチャーとは、PAG又はPBGの過剰反応を抑制する添加物として定義される。

[0032] クエンチャーとしては、公知の塩基性化合物又は酸性化合物の他、同様の作用を持つ他の化合物であっても一般に使用できる。これらは、基材の種類や、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。

本発明では、フォトレジスト組成物への溶解度やフォトレジスト層における分散性や安定性の観点から、クエンチャーとして塩基性有機化合物又は酸性有機化合物を用いることが好ましい。

[0033] 塩基性有機化合物としては、具体的に、キノリン、インドール、ピリジン、ビピリジン等のピリジン類の他、ピリミジン類、ピラジン類、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類の他、水酸化テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。また、酸性有機化合物としては、具体的に、p-トルエンスルホン酸、フェノール、安息香酸等が挙げられる。

[0034] クエンチャーの配合比は、通常、フォトレジスト基材に対して $25 \sim 1 \times 10^{-7}$ 重量%、又は、PAG又はPBGに対して $50 \sim 0.01$ 重量%の範囲で用いるのが一般的である。

[0035] 本発明では、その効果を損なわない範囲で、PAG、PBG以外に、さらに必要に応じて、水酸化テトラブチルアンモニウム及びその塩等の塩基、抗光条剤、可塑剤、スピード促進剤、感光剤、増感剤、酸増殖機能材料、エッチング耐性増強剤等を添加することができる。

[0036] これらの各成分は、一種単独であってもよく、同一又は異なる機能を持つ成分の複数の混合物であってもよく、また、これら各成分の前駆体の混合物であってもよい。また、各成分の組成や配合比については、所望の微細パターンの形状、サイズ等に応じて適宜調節することができる。一般的には、従来のフォトレジストと同様の配合比等にすればよい。

[0037] 溶媒としては、フォトレジスト用溶媒として一般に用いられているものが使用できる。具体的には、2-メトキシエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル(2

ーメトキシエタノール)、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アセトキシメトキシプロパン等のグリコール類、乳酸エチル、乳酸メチル等の乳酸エステル類、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート等のプロピオネート類、メチルセルソルブアセテート等のセルソルブエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類等が挙げられる。これらは、基材の溶媒に対する溶解度、製膜性等に応じて適宜選択することができる。

[0038] 本発明の組成物が溶媒を含んでいる場合、各成分の割合は、所望のフォトレジスト層の膜厚を形成するために適する量とするのが好ましい。具体的には、組成物の全重量の1~40重量%とするのが一般的である。ただし、この割合は、基材や溶媒の種類、フォトレジスト層の膜厚等に応じて適宜調節することができる。

[0039] 本発明の組成物は、例えば、スピンコーティング、ディップコーティング、ペインティング等の方法により、シリコンウェーハ等の基板上、又はシリコンウェーハに形成された任意の被加工層に均一に塗布される。塗布後は、溶媒を除くため、フォトレジストコーティング層が不粘着性になるまで、例えば、80~160℃に加熱して乾燥するのが一般的である。ただし、加熱条件は、基材や溶媒の種類、フォトレジスト層の膜厚等に応じて適宜調節することができる。

[0040] 次に、フォトレジストコーティング層が不粘着性になった基板を、極端紫外光により、フォトマスクを通して露光し、又は電子線を任意の方法で照射することにより、基材に含まれる保護基を脱離させ、フォトレジストコーティング層の露光領域と、非露光領域との間における溶解度の相違を造り、さらに溶解度の相違度を向上させるために、露光後にベークし、その後、レリーフイメージを形成するため、アルカリ現像液等で現像する。このような操作により、基板上に超微細加工されたパターンが形成される。

[0041] 本発明のフォトレジスト基材及びその組成物を用いて極端紫外光や電子線による超微細加工を行えば、100nm以細、特に50nm以細の孤立ライン、ライン/スペース(L/S)=1/1、ホール等のパターンを、高感度、高コントラスト、低ラインエッジラフネスで形成することが可能となる。

#### [実施例]

[0042] 次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定され

るものではない。

#### 実施例1

##### [フォトレジスト基材]

##### (1) カリックスー[4]ーレゾルシナレンの合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した三口フラスコ(容量500ミリリットル)に、窒素気流下で、レゾルシノール(33g、300ミリモル)と、アセトアルデヒド(17ミリリットル、300ミリモル)を封入した後、窒素微加圧下、蒸留メタノール(300ミリリットル)を投入し、メタノール溶液を調製した。このメタノール溶液を、油浴中で攪拌しながら75℃に加熱した。次いで、濃塩酸75ミリリットルを、滴下漏斗より滴下しながら徐々に加えた後、引き続き、75℃で2時間、加熱攪拌を継続した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。1時間静置後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を、純水(100ミリリットル)で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、上記式(1)のRの全てが水素原子であるカリックスー[4]ーレゾルシナレン(16g、収率40.2%)を得た。この化合物の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。

##### [0043] (2) カリックスー[4]ーレゾルシナレン化合物の合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換したジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した二口フラスコ(容量50ミリリットル)に、上記(1)において合成したRの全てが水素原子であるカリックスー[4]ーレゾルシナレン(1.09g、2.0ミリモル)と炭酸ナトリウム(0.84g、7.9ミリモル)、15-crown-5(0.63g、2.9ミリモル)を封入し窒素置換した。次いで、アセトン16ミリリットルを加えて溶液とした後に、ブROMO酢酸2-メチル-2-アダマンチル(1.52g、5.3ミリモル)を加えて、窒素雰囲気下、65℃のオイルバス中において、24時間攪拌しながら加熱還流した。放冷し、室温に到達させた後、反応溶液をろ過した後、ろ液を0.5M酢酸水溶液40ミリリットルにゆっくりと注ぐことにより白色沈殿を得た。これをろ別し、さらに純水で洗浄し、さらに減圧乾燥することにより、Rの36%が2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチル基であり、64%が水素原子であるカリックスレゾルシナレン化合物(2.27g、収率100%)を得た。これをフォ

トレジスト基材とした。このカリックスレゾルシナレン化合物について、化学構造、及び、Rの内、2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニルメチル基の存在する割合を把握するための $^1\text{H}$ -NMR測定を行なった結果、所望の構造であることが確認された。図1に、 $^1\text{H}$ -NMRのスペクトルチャート図を示す。

[0044] 製造例1

[フォトレジスト基材]

(1) カリックス-[4]-レゾルシナレンの合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換した滴下漏斗、ジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した三口フラスコ(容量500ミリリットル)に、窒素気流下で、レゾルシノール(33g、300ミリモル)と、アセトアルデヒド(17ミリリットル、300ミリモル)を封入した後、窒素微加圧下、蒸留メタノール(300ミリリットル)を投入し、メタノール溶液を調製した。このメタノール溶液を、油浴中で攪拌しながら75℃に加熱した。次いで、濃塩酸75ミリリットルを、滴下漏斗より滴下しながら徐々に加えた後、引き続き、75℃で2時間、加熱攪拌を継続した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、氷浴で冷却した。1時間静置後、白色の目的物粗結晶が生成し、これを濾別した。この粗結晶を、純水(100ミリリットル)で2回洗浄した後、エタノールと水の混合溶液より再結晶を行い精製し、減圧乾燥することにより、上記式(24)のRの全てが水素原子であるカリックス-[4]-レゾルシナレン(16g、収率40.2%)を得た。この化合物の構造は、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。

[0045] (2) カリックス-[4]-レゾルシナレン化合物の合成

十分乾燥し、窒素ガスで置換したジム・ロート氏冷却管、温度計を設置した二口フラスコ(容量100ミリリットル)に、上記(1)で得られたカリックス-[4]-レゾルシナレン(2.07g、3.8ミリモル)と炭酸カリウム(7.32g、30ミリモル)、18-crown-6(0.52g、1.94ミリモル)を封入し、窒素置換した。次いで、アセトン38ミリリットルを加えて溶液とした後に、ブromo酢酸tert-ブチル(3.51g、18ミリモル)を加えて、窒素雰囲気下、75℃のオイルバス中で、24時間攪拌しながら加熱還流した。反応終了後、放冷し、室温に到達させた後、反応溶液に氷水を注ぎ、1時間攪拌することにより白色沈殿を得た。これを濾別し、減圧乾燥することにより、上記式(24)のRの50%がtert-

ブチロキシカルボニルメチル基であり、50%が水素原子であるカリックスレゾルシナレン化合物の粗生成物(3.04g、収率80%)を得た。次いで、微量含まれる炭酸カリウムを除去するため、アセトン(10ミリリットル)に溶解し、酢酸水溶液(1モル/リットル、300ミリリットル)に注ぎ、白色結晶を得た。これを濾別、減圧乾燥することにより、精製した上記化合物(2.58g、精製収率85%)を得た。この化合物の構造は、TGA(170℃付近で脱離したtert-ブチロキシカルボニルメチル基の重量)、NMR測定、IR測定、元素分析等を行い決定した。また、この化合物に含まれるカリウムイオンの量は、誘導結合プラズマ質量分析装置による定性分析の結果、1,000~1,500ppmであった。

[0046] (3) カリックス-〔4〕-レゾルシナレン化合物の精製

上記(2)で得られたカリックスレゾルシナレン化合物(2g)を、1mol/Lに調整した酢酸水溶液(100mL)に投入し、室温下、懸濁状態で3時間攪拌した。これを濾過し、純水(100mL)で3回洗浄した。洗浄後の固体を80℃で減圧乾燥することにより、酢酸水溶液で処理したカリックスレゾルシナレン化合物を得た。次いで、事前にアセトン置換したカチオン交換樹脂(Amberlyst 15J-HG Dry、オルガノ製)をガラスカラムに詰め、そこに処理後の化合物のアセトン溶液を通過させ、該アセトン溶液を減圧濃縮した後、超純水に投入することにより再沈殿を行い、さらに80℃で減圧乾燥することにより、イオン交換処理を行った化合物を1.5g(精製収率75%)得た。これをフォトレジスト基材とした。この基材に含まれるカリウムイオンの量は、誘導結合プラズマ質量分析装置による定性分析の結果、0.5~1.5ppmであった。

[0047] 実施例2

[フォトレジスト組成物]

基材として、製造例1(3)において、酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理し、塩基性不純物を除去したカリックスレゾルシナレン化合物87重量部、PAGとしてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホンネート10重量部、クエンチャーとして1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン3重量部からなる固体を、その割合が20重量パーセントとなるように、2-メトキシエタノールに溶解することにより、フォトレジスト溶液(フォトレジスト組成物)を調整した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ



上にスピコート(4000rpm、60秒)し、90℃で180秒加熱することにより、200nmの膜厚の薄膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、電子ビーム露光装置(日本電子製JBX-5DR)を用い、それぞれ $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することにより、線幅及び線間幅が50nm、80nm、120nmのラインアンドスペースパターンを描画を行った。その後、90℃で60秒ベークし、2.38重量%濃度の水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で60秒処理し、純水で洗浄した。その結果、図2に示すように、いずれのラインアンドスペースパターンも明確に得られた。

[0048] 比較例1

[フォトレジスト組成物]

製造例1(3)において、塩基性不純物を除去したカリックスレゾルシナレン化合物を基材として、その割合が20重量パーセントとなるように、2-メトキシエタノールに溶解することにより、フォトレジスト溶液を作成した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ上にスピコート(5000rpm、60秒)し、90℃で180秒加熱することにより、500nmの膜厚の薄膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基板に対して、電子ビーム露光装置(クレストック製CABL9000)を用い、それぞれ $3200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することにより、線幅50nm、100nm、200nm、500nm、 $1\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ の孤立ラインパターンを描画を行った。その後、120℃で60秒ベークし、2.38重量%濃度の水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で60秒処理し、純水で洗浄した。その結果、図3に示すように、電子線照射量が多いながらも、いずれの孤立パターンも明確に得られた。

[0049] 比較例2

[フォトレジスト組成物]

基材として、製造例1(3)において、塩基性不純物を除去したカリックスレゾルシナレン化合物90重量部、PAGとしてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート10重量部からなる固体を、その割合が20重量パーセントとなるように、2-メトキシエタノールに溶解することにより、フォトレジスト溶液を作成した。このフォトレジスト溶液を、シリコンウエーハ上にスピコート(5000rpm、60秒)し、90℃で180秒加熱することにより、500nmの膜厚の薄膜を形成させた。次いで、この被膜を有する基

板に対して、電子ビーム露光装置(日本電子製JBX-5DR)を用い、それぞれ $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することにより、線幅及び線間幅が500nm、 $1\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンの描画を行った。その後、 $110^\circ\text{C}$ で60秒バークし、2.38重量%濃度の水性水酸化テトラブチルアンモニウム溶液で60秒処理し、純水にて洗浄した。その結果、図4に示すように、少ない電子照射量でパターンが得られ、構造の乱れが見られてはいるが、いずれのラインアンドスペースパターンも明確に得られた。

[0050] 比較例3

[フォトレジスト組成物]

比較例2において、カリックスレゾルシナレン化合物を含んでなるフォトレジスト溶液の代わりに、日本ゼオン製フォトレジストZEP520を用いる以外は比較例2と同様に実施した。その結果、いずれの場合ともラインが残らずに面的な膜減りが起こり、全くパターンが作成されなかった。

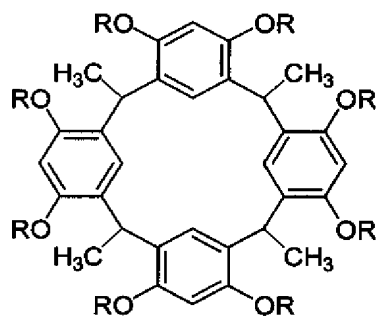
産業上の利用可能性

[0051] 本発明のフォトレジスト基材及びその組成物は、半導体装置等の電気・電子分野や光学分野等において好適に用いられる。これにより、ULSI等の半導体装置の性能を飛躍的に向上させることができる。

## 請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表わされるカリックスレゾルシナレン化合物。

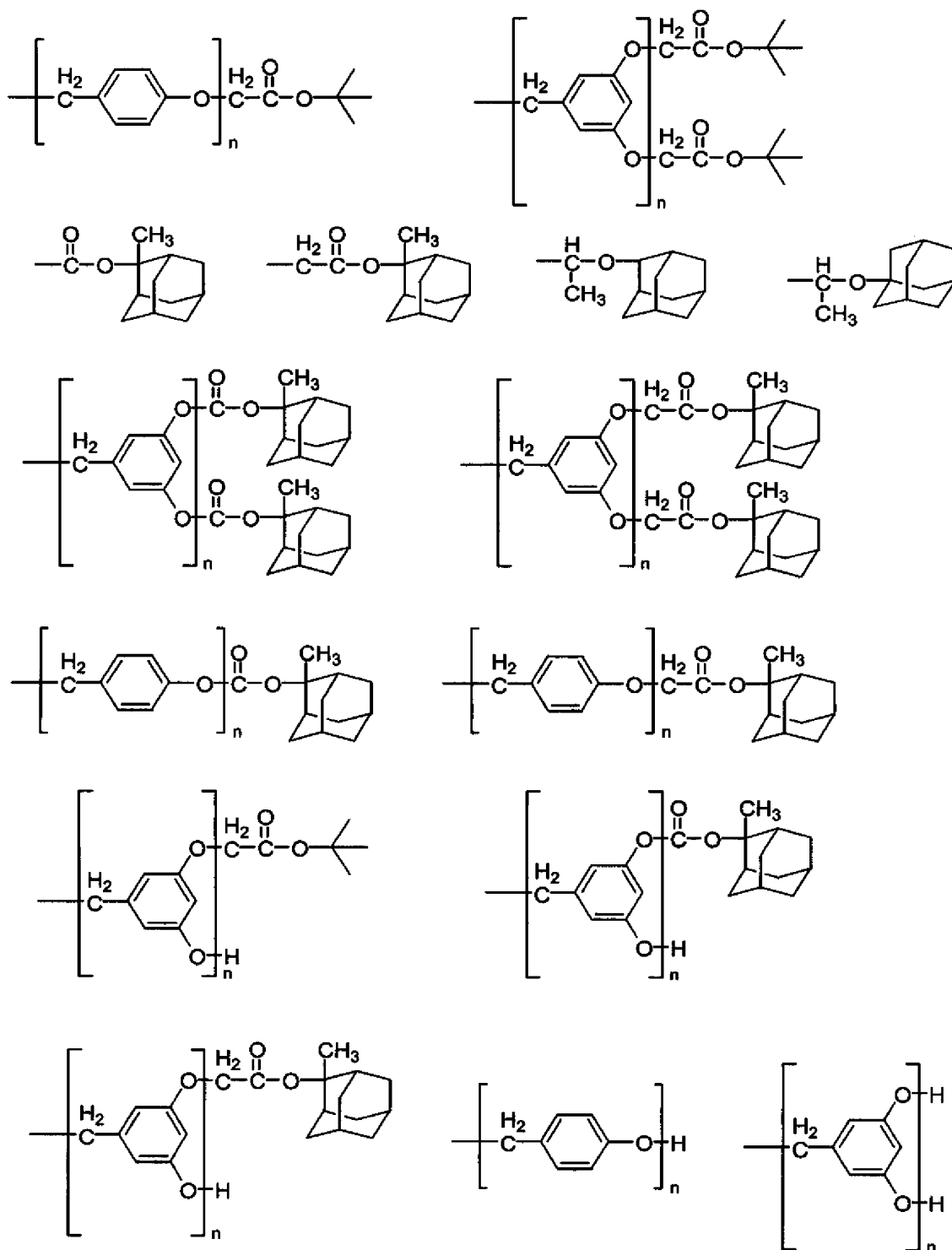
[化29]



(1)

[式中、Rは、相互に独立な、水素原子、又は1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、

[化30]



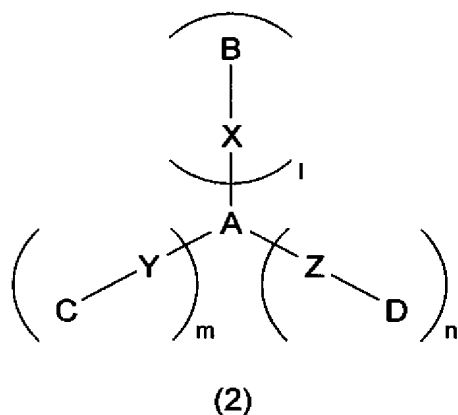
( $n$ は1～50の整数であり、同一でも異なってもよい。)

で表わされる有機基の内から選択される1種類以上の有機基である(ただし、 $R$ が、

水素原子、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基から選択される基のみからなる場合を除く。]

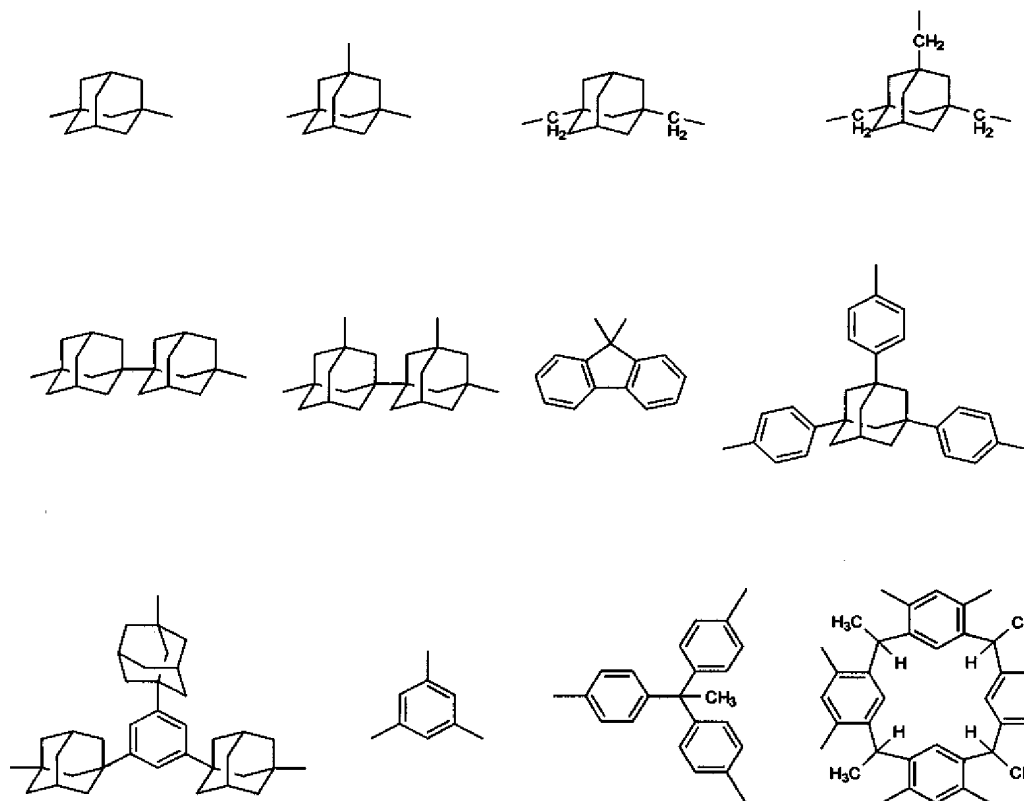
- [2] 請求項1に記載の化合物を酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理するカリックスレゾルシナレン化合物の精製方法。
- [3] 上記一般式(1)で表わされるカリックスレゾルシナレン化合物からなる極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト基材。
- [4] 請求項3に記載のフォトレジスト基材と、溶媒とを含む極端紫外光用及び／又は電子線用フォトレジスト組成物。
- [5] さらに、光酸発生剤を含む請求項4に記載のフォトレジスト組成物。
- [6] さらに、塩基性有機化合物をクエンチャーとして含む請求項4又は5に記載のフォトレジスト組成物。
- [7] 酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理した、下記一般式(2)で表される極端紫外光反応性有機化合物からなるフォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含むフォトレジスト組成物。

[化31]



[式中、Aは、

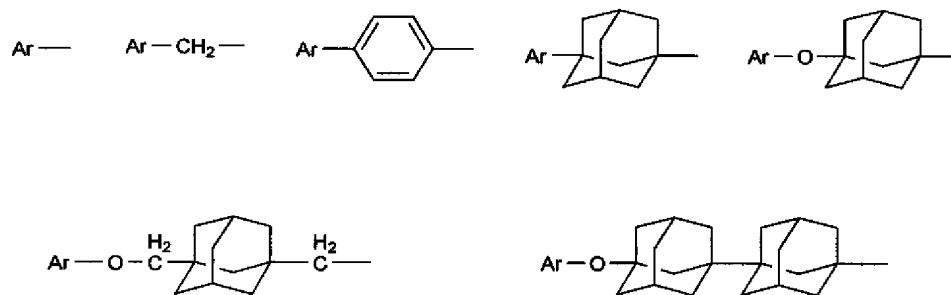
[化32]



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、極端紫外光反応性基、極端紫外光に活性なクロモ  
フォアの作用に対し反応性を有する基、又は

[化33]



[Arは、RO—及び／又はROCO—(R、RO—及びROCO—は、極端紫外光反応  
性基又は極端紫外光に活性なクロモフォアの作用に対し反応性を有する基である)  
で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

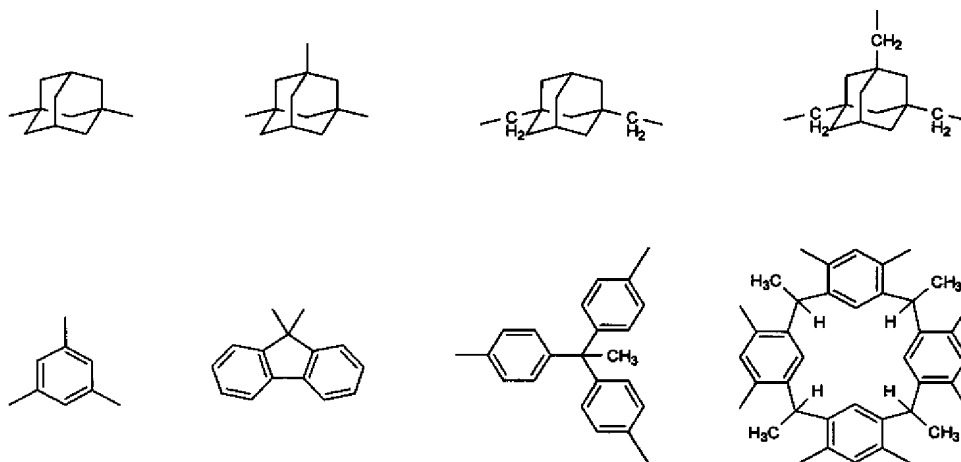
で表される有機基であり、

X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、 $1+m+n=2、3、4$ 又は8である。]

[8] 前記極端紫外光反応性有機化合物が、室温下においてアモルファス状態であり、分子の平均直径が2nm以下である請求項7に記載のフォトレジスト組成物。

[9] 前記Aが、

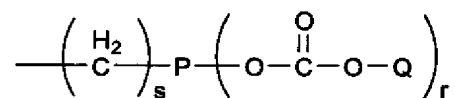
[化34]



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、相互に独立な、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、

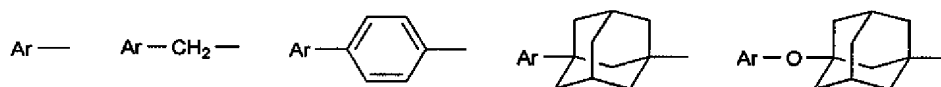
[化35]



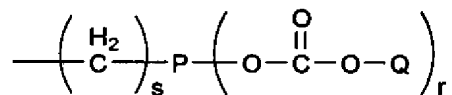
[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基、又は

[化36]



[Arは、RO-及び／又はROCO- (Rは、水素、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は  
[化37]



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

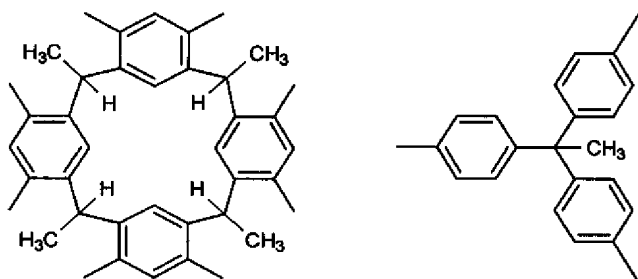
で表される有機基である)で置換されたフェニル基又はナフチル基である。]

で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、相互に独立な、単結合又はエーテル結合である請求項7に記載のフォトレジスト組成物。

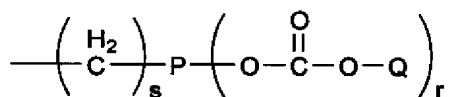
[10] 前記Aが、

[化38]



で表される有機基であり、

前記B、C及びDが、相互に独立な、水素原子、tert-ブチル基、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、1-テトラヒドロピラニル基、1-テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、又は  
[化39]



[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基で



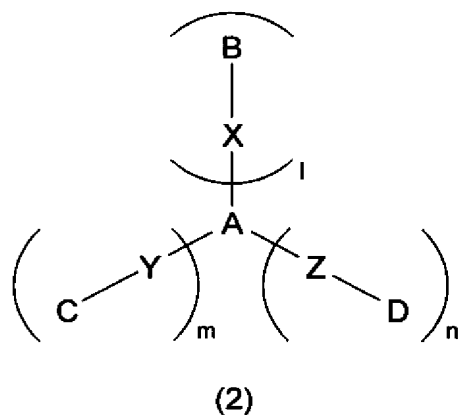
あり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、

前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項7に記載のフォトレジスト組成物。

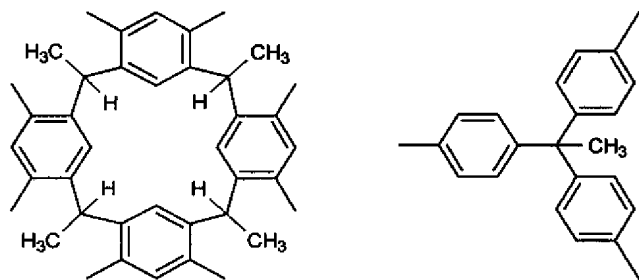
- [11] 酸性水溶液で洗浄し、イオン交換樹脂で処理した、下記一般式(2)で表される感放射線性有機化合物からなるフォトレジスト基材、光酸発生剤又は光塩基発生剤、及びクエンチャーを含むフォトレジスト組成物。

[化40]



[式中、Aは、

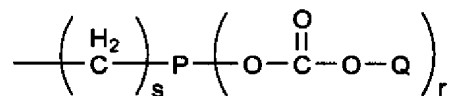
[化41]



で表される有機基であり、

B、C及びDは、相互に独立な、tert-ブチロキシカルボニルメチル基、tert-ブチロキシカルボニル基、又は

[化42]

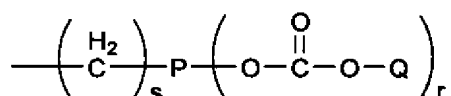


[Pは、炭素数6～20の(r+1)価の芳香族基であり、Qは、炭素数4～30の有機基であり、rは、1～10の整数であり、sは、0～10の整数である。]

で表される有機基であり、X、Y及びZは、相互に独立な、単結合又はエーテル結合であり、1+m+n=3又は8である。]

[12] 前記

[化43]



で表される有機基が、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基、又は3,5-ジ(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル基である請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

[13] 前記放射線が、極端紫外光又は電子線である請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

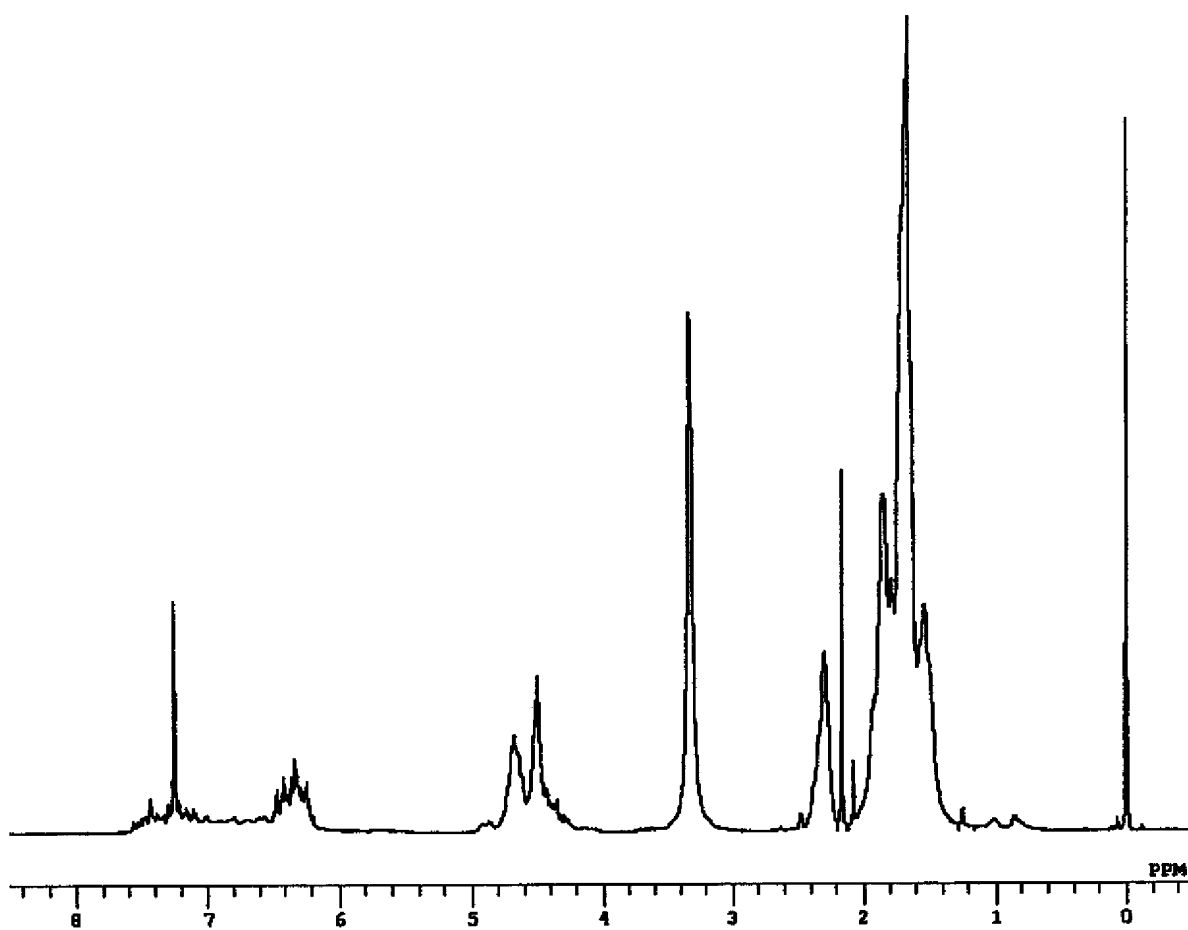
[14] 前記B、C及びDのうち、少なくとも一つが水素原子であり、前記X、Y及びZが、エーテル結合である請求項7又は11に記載のフォトレジスト組成物。

[15] 前記フォトレジスト基材中の塩基性不純物の含有量が10ppm以下である請求項7又は11に記載のフォトレジスト組成物。

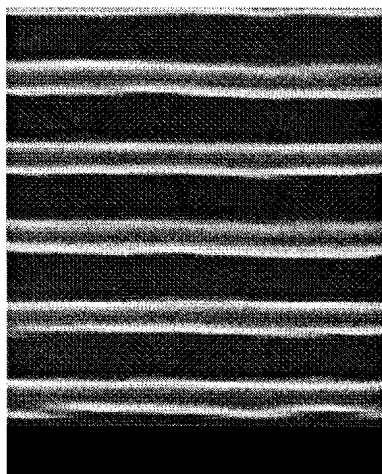
[16] 請求項4、7又は11に記載のフォトレジスト組成物を用いるリソグラフィーによる微細加工方法。

[17] 請求項4、7又は11に記載のフォトレジスト組成物を用いて作製した半導体装置。

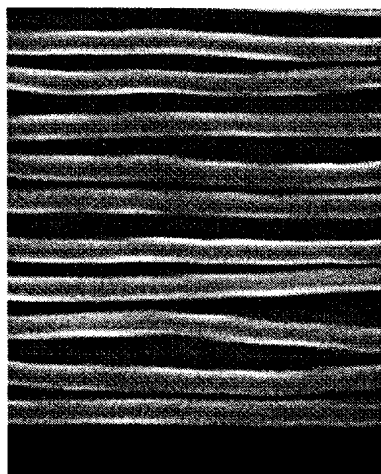
[図1]



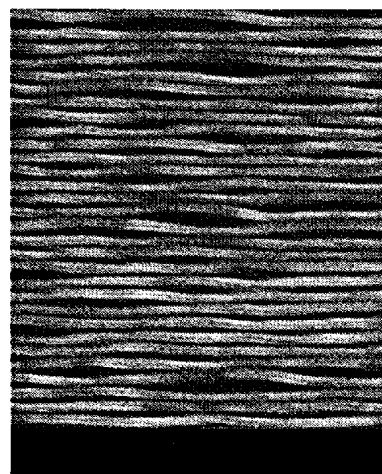
[図2]



120nm

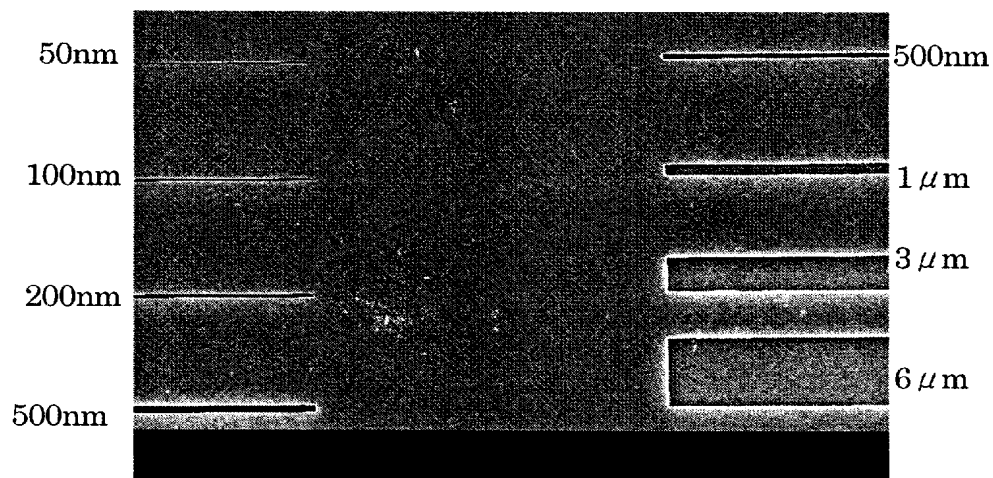


80nm

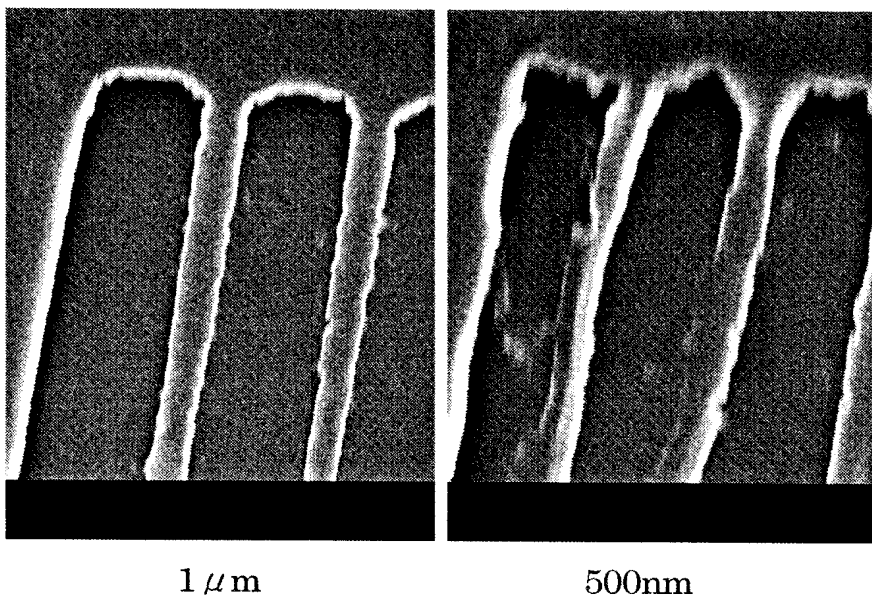


50nm

[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006512

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C67/31, 69/712, G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C67/31, 69/712, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), REGISTRY(STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-310545 A (JSR Corp.), 24 November, 1998 (24.11.98), Full text (Family: none)	1-9, 15-17
X	Tomonari NAKAYAMA, Masayoshi NOMURA, Koji HAGA, Mitsuru UEDA, "A New Three-Component Photoresist Based on Calix[4] resorcinarene Derivative, a Cross-linker, and Photo-acid Generator", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1998, Vol.71, No.12, pages 2979 to 2984	1-9, 15-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June, 2005 (24.06.05)

Date of mailing of the international search report

12 July, 2005 (12.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006512

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	WO 2004/036315 A1 (Mitsuru UEDA, Hirohisa ISHII), 29 April, 2004 (29.04.04), Full text & JP 2004-191913 A	1-17
X, P	JP 2005-75767 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 March, 2005 (24.03.05), Full text (Family: none)	1-17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006512

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Various calixresorcinarene derivatives useful for resist compositions are well known (JP 10-310545, JP 2003-321423 A, JP 11-322656 A, JP 10-115927 A, JP 10-239843 A, WO 04/012012 A1, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1998, Vol.71, No.12, pp.2979-2984, Journal of Photopolymer Science and Technology, 1998, Vol.11, No.4, pp.547-552).

Thus, "a compound useful for resist compositions" which is a technical feature common to claims 1-17 or "calixresorcinarene structure" which is a technical feature common to claims 1-6 is not a specific technical feature (that defines a contribution which each of the claimed inventions, considered (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006512

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

as a whole, makes over the prior art).

(Concerning the coverage of this international search about claims 7-17)

The description does not contain concrete preparative examples or usage examples about photoresist compounds other than calixresorcinarene derivatives.

Further, neither production process for extreme ultraviolet-sensitive organic compounds represented by the general formula (2) wherein A is adamantane skeleton, fluorene skeleton, or the like, nor usefulness of the compounds as photoresist is common general technical knowledge to a person skilled in the art of photoresist.

Additionally, the film-forming properties (amorphousness and crystallinity) of a photoresist compound depend on the chemical structure and molecular shape (symmetricness) of the compound, the presence of functional groups, the kinds of the groups, and so on, and the reactivity of the compound with acid depends on the structure (steric hindrance) of protecting groups, and so on.

Thus, it cannot be estimated that extreme ultraviolet-sensitive organic compounds represented by the general formula (2) wherein A is adamantane skeleton, fluorene skeleton, or the like as well as calixresorcinarene derivatives are usable as photoresist exhibiting high sensitivity, high resolution, and low line edge roughness.

Accordingly, all of claims 7-17 are inadequately supported by the description.

Since all of claims 7-17 are inadequately supported by the description, the relationship between all of claims 7-17 and the prior art cannot be properly determined.

This international search covers only "photoresist compositions containing extreme ultraviolet-sensitive organic compounds represented by the general formula (2) wherein A is calixresorcinarene skeleton".



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C07C67/31, 69/712, G03F7/039, H01L21/027			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C07C67/31, 69/712, G03F7/039, H01L21/027			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN) REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 10-310545 A (ジェイエスアール株式会社) 1998. 11. 24 全文 (ファミリーなし)	1-9, 15-17	
X	Tomonari Nakayama, Masayoshi Nomura, Kohji Haga, Mitsuru Ueda, "A New Three-Component Photoresist Based on Calix[4]resorcinarene Derivative, a Cross-linker, and Photo-acid Generator", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1998, Vol. 71, No. 12, p. 2979-2984	1-9, 15-17	
X, P	WO 2004/036315 A1 (上田充、石井宏寿) 200	1-17	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 24. 06. 2005		国際調査報告の発送日 12. 7. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉住 和之 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9165

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, P	<p>4. 04. 29 全文 &amp; JP 2004-191913 A</p> <p>JP 2005-75767 A (出光興産株式会社) 2005. 03. 24 全文 (ファミリーなし)</p>	1-17

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

レジスト組成物に用いられる各種カリックスレゾルシナレン誘導体は周知である (JP 10-310545、JP 2003-321423 A、JP 11-322656 A、JP 10-115927 A、JP 10-239843 A、WO 04/012012 A1、Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1998, Vol. 71, No. 12, p. 2979-2984、Journal of Photopolymer Science and Technology, 1998, Vol. 11, No. 4, p. 547-552)。

とすると、請求の範囲1-17に共通する技術的特徴「レジスト組成物に用いられる化合物」、さらには請求の範囲1-6に共通する技術的特徴「カリックスレゾルシナレン構造」を、特別な技術的特徴(請求の範囲に記載された各発明が全体として先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴) ということとはできない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(請求の範囲 7-17 の国際調査報告の範囲について)

カリックスレゾルシナレン誘導体以外のフォトレジスト化合物の製造例及び使用例は、明細書に具体的に記載されていない。

そして、基 A としてアダマンタン骨格やフルオレン骨格等を有する一般式 (2) で表される極端紫外光反応性有機化合物の製造方法はもちろん、これがフォトレジストに使用できることも、フォトレジスト分野に当業者の技術常識であったものでもない。

さらに、フォトレジスト化合物の成膜性 (アモルファス性・結晶性) は化学物質の化学構造・分子形状 (対称性) や官能基の有無・種類等に影響されるし、酸との反応性も保護基の構造 (立体障害) 等に依存する。

とすると、基 A としてアダマンタン骨格やフルオレン骨格等を有する一般式 (2) で表される極端紫外光反応性有機化合物が、カリックスレゾルシナレン誘導体と同様に、高感度、高解像度、低ラインエッジラフネス性に優れたフォトレジストとして使用できるとは推認できない。

したがって、請求の範囲 7-17 全体が明細書により十分な裏付けがされていない。

請求の範囲 7-17 全体が明細書により十分な裏付けがなされていないため、請求の範囲 7-17 全体について、先行技術との関連を適切に判断することができない。

国際調査は、一般式 (2) で表される極端紫外光反応性有機化合物を含むフォトレジスト組成物のうち、「A がカリックスレゾルシナレン骨格である一般式 (2) で表される極端紫外光反応性有機化合物を含むフォトレジスト組成物」について行った。